

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10279687 A

(43) Date of publication of application: 20.10.98

(51) Int. Cl

C08G 77/12
H01L 21/312
H01L 21/316
H01L 21/768

(21) Application number: 09096475

(22) Date of filing: 31.03.97

(71) Applicant: TORAY DOW CORNING
SILICONE CO LTD

(72) Inventor: NAKAMURA TAKASHI
SAWA KIYOTAKA
SASAKI MOTOI
KOBAYASHI AKIHIKO
MINE KATSUTOSHI

(54) COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING
ELECTRICAL-INSULATION FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-permittivity electrical-insulation film by coating the surface of a substrate with a composition for forming an electrical-insulation thin film, prepared by mixing an electrical-insulation curable organic resin with a solvent which can dissolve the resin, a solvent having a boiling point or a vapor pressure curve different from that of the former or a solvent having an affinity for the organic resin different from that of the former and performing evaporation, heating, curing and gasification.

SOLUTION: The organic resin used is desirably a silica precursor resin convertible into silica after being cured because it can give excellent electrical insulation properties. It is particularly desirably a hydrogensilsesquioxane. The solvent comprises two components the first of which is desirably methyl isobutyl ketone or a silicone solvent and the second of which is

e.g. amylobenzene. The substrate used is exemplified by an electronic device. The relative permittivity of the organic resin should be 2.7 or above, and that of the formed film should be below 2.7. A cure accelerating catalyst such as a platinum catalyst (e.g. chloroplatinic acid) or a rhodium catalyst can also be used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

JAPANESE PATENT APPLICATION LAID-OPEN NO. 10-279687

(Partial Translation)

[Claims for Patent]

[Claim 1] A composition for forming an electrically insulating thin film, characterized by comprising: (A) an electrically insulating and curable organic resin; and (B) (a) a solvent capable of dissolving the ingredient (A), and (b) a solvent having a boiling point or a vapor pressure curve different from that of the ingredient (a), or a solvent having an affinity for the ingredient (A) different from that of the ingredient (a).

[Claim 2] A composition for forming an electrically insulating thin film, described in claim 1, wherein the ingredient (A) is a hydrogensilsesquioxane resin.

[Claim 3] A composition for forming an electrically insulating thin film, described in claim 1, characterized by further including (C) a catalyst for accelerating the cure of the ingredient (A).

[Claim 4] A composition for forming an electrically insulating thin film, described in claim 4, wherein the ingredient (C) is a platinum compound or a transition metal compound.

[Claim 5] A composition for forming an electrically insulating thin film, described in claim 1 or 2, wherein the ingredient (A) has a specific

inductive capacity not less than 2.7, and the electrically insulating thin film has a specific inductive capacity less than 2.7.

[Claim 6] A formation method of an electrically insulating thin film, characterized in that a composition for forming an electrically insulating thin film, comprising: (A) an electrically insulating and curable organic resin; and (B) (a) a solvent capable of dissolving the ingredient (A), and (b) a solvent having a boiling point or a vapor pressure curve different from that of the ingredient (a), or a solvent having an affinity for the ingredient (A) different from that of the ingredient (a), is applied to a surface of a base material, and then, at least part of the solvent of said ingredient (B) is evaporated, and after that, said base material is heated, and the remainder of the ingredient (B) is gasified in the course of the resin of said ingredient (A) curing or after it has cured.

[Claim 7] A formation method described in claim 6, wherein the electrically insulating thin film has a specific inductive capacity less than 2.7.

[Claim 8] A formation method described in claim 6, wherein the base material is an electronic device.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field that the Invention Belongs to]
The present invention relates to a composition for forming an electrically insulating thin film and a

formation method of the electrically insulating thin film. More specifically, it relates to a composition for forming an electrically insulating thin film having a low specific inductive capacity, and a formation method of the electrically insulating thin film.

(omission)

[0003]

[Problem that the Invention Is to Solve] The present inventors have eagerly examined for solving the above problem, and consequently reached the present invention. That is, it is an object of the present invention to provide a composition for forming an electrically insulating thin film and a formation method of the electrically insulating thin film, capable of forming an electrically insulating thin film having a low specific inductive capacity, that is, a specific inductive capacity less than 2.7.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A composition for forming an electrically insulating thin film of the present invention relates to a composition for forming an electrically insulating thin film characterized by comprising: (A) an electrically insulating and curable organic resin; and (B) (a) a solvent capable of dissolving the ingredient (A), and (b) a solvent having a boiling point, a vapor pressure curve, or an affinity

for the ingredient (A), different from that of the ingredient (a).

[0005] This will be described. The resin of the ingredient (A) used in the present invention may be inorganic or organic, and is not particularly restricted if it is cured and given an insulation property by heat after being applied, and it is soluble in a solvent. As such resins, listed are, e.g., partial hydrolysates of alkoxy silane, inorganic resins that are precursor resins of silica such as hydrogensilsesquioxane resins, organic resins such as polyimide resins, fluorocarbon resins, benzocyclobutene resins, and fluoropolyallyl ether resins. Such a resin may be a single kind or a mixture of two or more kinds. For giving a more superior electrical insulation, a precursor resin of silica which can become silica after being cured is desirable. Among precursor resins of silica, a hydrogensilsesquioxane resin which can be used in a non-etch-back process is desirable in particular. A hydrogensilsesquioxane resin used in the present invention is a polysiloxane having the principal structure of tri-functional siloxane unit represented by the expression $\text{HSiO}_{3/2}$, and a polymer represented by the general expression $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ (in the expression, n is an integer). In such hydrogensilsesquioxane resins, there are polysiloxanes called ladder type and polysiloxanes called cage type in accordance with their molecular

structures. In ladder type polysiloxanes, their ends are terminated by, e.g., hydroxyl groups, triorganosiloxy groups such as trimethylsiloxy groups, and triorganohydrogensiloxy groups such as dimethylhydrogensiloxy groups.

(The rest is omitted.)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279687

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 G 77/12

H 01 L 21/312

21/316

21/768

識別記号

F I

C 08 G 77/12

H 01 L 21/312

C

21/316

G

21/90

S

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-96475

(22)出願日

平成9年(1997)3月31日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72)発明者 中村 隆司

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

(72)発明者 澤 清隆

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気絶縁性薄膜形成用組成物および電気絶縁性薄膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 低い比誘電率を有する絶縁膜を形成し得る絶
縁膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 無機もしくは有機樹脂と (B)

(a) (A) 成分を溶解可能な溶剤と (b) (a) 成分
と沸点もしくは蒸気圧曲線または (A) 成分の樹脂への
親和性の異なる2種以上の溶剤からなることを特徴とする
電気絶縁薄膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 電気絶縁性・硬化性の有機樹脂と、(B) (a) (A) 成分を溶解可能な溶剤および(b) (a) 成分と沸点もしくは蒸気圧曲線の異なる溶剤または(a) 成分とは(A) 成分への親和性の異なる溶剤とからなることを特徴とする電気絶縁薄膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、水素シルセスキオキサン樹脂である請求項1に記載の電気絶縁性薄膜形成用組成物。

【請求項3】 さらに(C) (A) 成分の硬化促進触媒を含むことを特徴とする請求項1に記載の電気絶縁性薄膜形成用組成物。

【請求項4】 (C) 成分が白金化合物または遷移金属化合物である請求項3に記載の電気絶縁性薄膜形成用組成物。

【請求項5】 (A) 成分の比誘電率が2.7以上であり、電気絶縁性薄膜の比誘電率が2.7未満である請求項1または2に記載の電気絶縁薄膜形成用組成物。

【請求項6】 (A) 電気絶縁性・硬化性の有機樹脂と、(B) (a) (A) 成分を溶解可能な溶剤および(b) (a) 成分と沸点もしくは蒸気圧曲線の異なる溶剤または(a) 成分とは(A) 成分への親和性の異なる溶剤からなる電気絶縁性薄膜形成用組成物を基材表面に塗布し、次いで、前記(B) 成分の溶剤の少なくとも一部を蒸発させ、しかる後に前記基材を加熱し、前記

(A) 成分の樹脂が硬化する過程または硬化後に(B) 成分の残りをガス化させることを特徴とする電気絶縁性薄膜の形成方法。

【請求項7】 電気絶縁性薄膜の比誘電率が2.7未満である請求項6記載の形成方法。

【請求項8】 基材が電子デバイスである、請求項6に記載の電気絶縁薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】 本発明は電気絶縁性薄膜形成用組成物および電気絶縁性薄膜の形成方法に関する。詳しくは、低い比誘電率を有する電気絶縁性薄膜形成用組成物および電気絶縁性薄膜の形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子デバイスの保護層および電気絶縁層としてはシリカ等の絶縁薄膜を使用することは知られている。中でも、樹脂と溶剤からなる組成物を湿式塗工する技術は一般によく用いられている。例えば、特公平6-42477号公報には、水素シルセスキオキサン樹脂の溶剤溶液を基材上に塗布し、溶剤を蒸発させた後、150~1,000°Cの温度条件下に加熱することによりセラミック状シリカ化し、電子デバイスをシリカ薄膜で被覆する方法が開示されている。一方、デバイスの微細化、高集積化に伴い、絶縁層は低誘電率が求められてき

ている。例えば、第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿、654ページ(集講演番号26a-N-6)には水素シルセスキオキサン樹脂を硬化させた薄膜の比誘電率が2.7である旨が報告されている。しかし、次世代の設計ルール0.18μmより狭い高集積回路では比誘電率2.7以下の値が電気絶縁性薄膜に対して求められている。高集積回路用に好適な電気絶縁性薄膜、例えばシリカ膜ではこうした低比誘電率を安定的に再現よく発現させる方法は未だ見出されていない。一方、絶縁薄膜の誘電率を下げるには絶縁薄膜そのものを多孔質構造にすればよいことが知られている。例えば、米国特許第5,548,159号公報には水素シルセスキオキサン樹脂の焼結体を高集積回路の絶縁層として用いており多孔質構造の絶縁薄膜が形成される旨が記されている。しかし該公報には多孔質構造を形成するための具体的方法は開示されていない。以上のように今まで、低誘電率、例えば、実質的に比誘電率が2.7以下の電気絶縁性薄膜を形成し得る組成物および電気絶縁性薄膜形成技術は知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、本発明に達した。即ち、本発明の目的は、低比誘電率、即ち、比誘電率が2.7未満の電気絶縁性薄膜を形成し得る電気絶縁性薄膜形成用組成物および電気絶縁性薄膜の形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の電気絶縁性薄膜形成用組成物は(A) 電気絶縁性・硬化性の有機樹脂と、(B) (a) (A) 成分を溶解可能な溶剤および(b) (a) 成分と沸点もしくは蒸気圧曲線または(A) 成分の樹脂への親和性の異なる溶剤からなることを特徴とする電気絶縁性薄膜形成用組成物に関する。

【0005】 これについて説明すると、本発明に使用される(A)成分の樹脂は、無機、有機に限らず塗工後、熱により硬化、絶縁化されるものであり、溶剤に可溶であればよく特に限定されない。かかる樹脂としては、例えば、アルコキシシランの部分加水分解物、水素シルセスキオキサン樹脂等のシリカ前駆体樹脂である無機系樹脂、ポリイミド系樹脂、フルオロカーボン系樹脂、ベンゾシクロブテン系樹脂、フッ化ポリアリルエーテル系樹脂などの有機系樹脂が挙げられる。また、かかる樹脂は1種類でも2種類以上の混合物でもよい。より優れた電気絶縁特性を与えるには硬化後シリカとなりうるシリカ前駆体樹脂が好ましい。また、シリカ前駆体樹脂の中でも、ノンエッチバック工程で使用し得る水素シルセスキオキサン樹脂が特に好ましい。本発明に使用される水素シルセスキオキサン樹脂は、式: $(HSiO_{3.2})_n$ で示される3官能性シロキサン単位を主骨格とするポリシロキサンであり、一般式: $(HSiO_{3.2})_n$ (式中、nは整数

50

である。)で表されるポリマーである。かかる、水素シルセスキオキサン樹脂はその分子構造によりラダー型と呼ばれるポリシロキサンとケージ型と呼ばれるポリシロキサンがあり、ラダー型ポリシロキサンにおいてはその末端は、例えば、水酸基、トリメチルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基、ジメチルハイドロジェンシロキシ等のトリオルガノハイドロジェンシロキシ基により封鎖されている。

【0006】かかる水素シルセスキオキサン樹脂は知られており、一般には、トリクロロシランを加水分解し、重縮合することにより製造される(特公昭47-31838号公報、特開昭59-189126号公報および特開昭60-42426号公報参照)。

【0007】本発明に使用される(B)成分の溶剤は、(a)成分と(b)成分からなる。かかる(B)成分を構成する(a)成分は、上記(A)成分を溶解し、化学変化を起こさないものであれば特に限定されない。かかる溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等の脂肪族エスチル系溶剤、ヘキサメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン等の鎖状メチルシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン等の環状シロキサン、テトラメチルシラン、ジメチルジエチルシラン等のシラン化合物のシリコーン系溶剤が挙げられる。これらの中でもメチルイソブチルケトンまたはシリコーン系溶剤が好ましい。

【0008】(b)成分は(a)成分と沸点もしくは蒸気圧曲線または(A)成分の樹脂への親和性の異なる溶剤であり、一般には、(a)成分の沸点より高い沸点を有する溶剤が好ましい。かかる(b)成分としては次のようなものが例示される。尚、化合物中かっこ内の数値は沸点である。アミルベンゼン(202)、イソプロピルベンゼン(152)、1,2-ジエチルベンゼン(183)、1,3-ジエチルベンゼン(181)、1,4-ジエチルベンゼン(184)、シクロヘキシルベンゼン(239)、ジペンテン(177)、2,6-ジメチルナフタレン(262)、p-シメン(177)、ショウ脑油(160~185)、ソルベントナフサ(110~200)、c i s -デカリ(196)、t r a n s -デカリ(187)、デカン(174)、テトラリン(207)、テレピン油(153~175)、灯油(200~245)、ドデカン(216)、ドデシルベンゼン(分岐型)、シクロヘキシルベンゼン等の炭化水素系溶剤；アセトフェノン(201.7)、イソホロン(215.3)、ホロン(198~199)、メチルシクロヘキサノン(169.0~170.5)、メチル-n-ヘプチルケトン(195.3)等のケトン・アルデヒド

系溶剤；フタル酸ジエチル(296.1)、酢酸ベンジル(215.5)、 γ -ブチロラクトン(204)、シユウ酸ジブチル(240)、酢酸2-エチルヘキシル(198.6)、安息香酸エチル(213.2)、ギ酸ベンジル(203)等のエステル系溶剤；ジエチル硫酸(208)、スルホラン(285)、ハロゲン化炭化水素溶剤；アルコール系溶剤；エーテル化炭化水素溶剤；アルコール系溶剤；エーテル・アセタール系溶剤、多価アルコール系溶剤、カルボン酸無水物系溶剤、フェール系溶剤、シリコーン系溶剤である。(B)成分の配合量は特に限定されないが、一般には(A)成分100重量部に対して50重量%以下が好ましい。

【0009】本発明において(B)成分は、(A)成分樹脂の溶剤として使用されるだけではなく、後述するように、(A)成分の樹脂が硬化する過程または硬化後にガス化を起し系外に飛散することにより、電気絶縁性薄膜中に空洞または自由空間を残し、その結果、電気絶縁性薄膜が低誘電率になる。主溶剤は大半が、基材へ塗工した直後に蒸発する。一部は膜中に残存しており、その20残存成分が上記役割を担う。しかし上記目的を効率よくかなえるには、(B)成分としては主溶剤単独ではなく、主溶剤の沸点よりも高い溶剤、もしくは蒸気圧曲線が異なる、即ち、より揮発しにくい溶剤、ないしは(A)成分の樹脂との親和性が異なる溶剤の1種または2種以上の混合物である。そうした添加溶剤は、組成物を基材へ塗工した直後には膜中により多く残存しており、樹脂の硬化過程あるいは硬化後に揮発し系外に飛散する役割を担う。添加溶剤の種類は特に限定されないが、樹脂の硬化温度との相関で好適なものが選ばれるのである。

【0010】(C)成分は(A)成分の樹脂の硬化を促進するために使用され必要の応じて使用される成分である。かかる(C)成分は(B)成分からのガス発生温度との兼ね合いから、(A)成分をより低温で部分架橋させておく必要性がある場合に使用される。かかる(C)成分としては(A)成分として水素シルセスキオキサン樹脂を用いる場合は塩化白金酸等の白金系触媒もしくはロジウム系の触媒が好ましい。かかる(C)成分は(A)成分100万重量部に対して1~500重量部の範囲内で使用される。また、場合により、(B)成分の分散を助けるために界面活性剤等の安定剤等の助剤が含まれてもよい。

【0011】以上のような本発明の組成物は(A)成分として水素シルセスキオキサン樹脂を使用する場合にこれを加熱することにより電気絶縁性薄膜、例えばシリカ膜を形成する。尚、本発明に言うシリカとは二酸化ケイ素(SiO₂)を意味し、これには無定形のシリカおよびシラノール基および/または水素原子を完全には欠失していないアモルファスシリカも含まれる。また、上述したセラミック前駆体等を添加配合した場合には、これら

の化合物を含有するものも含まれる。

【0012】本発明の方法において使用される基材としては、セラミック基材、各種金属基材、電子デバイスが例示される。これらの中でも本発明の組成物を適用するに好適とされる基材は電子デバイスである。

【0013】次に、本発明の電気絶縁性薄膜の形成方法について説明する。本発明の電気絶縁性薄膜の形成方法は「(A)電気絶縁性・硬化性の無機質もしくは有機樹脂と、(B)(a)(A)成分を溶解可能な溶剤および(b)(a)成分と沸点もしくは蒸気圧曲線の異なる溶剤または(a)成分とは(A)成分への親和性の異なる溶剤からなる電気絶縁性薄膜形成用組成物を基材表面に塗布し、次いで、前記(B)成分の溶剤の少なくとも一部を蒸発させ、かかる後に前記基材を加熱し、前記(A)成分の樹脂が硬化する過程または硬化後に(B)成分の残りをガス化させることを特徴とする電気絶縁性薄膜の形成方法。」である。

【0014】本発明において上記のような(A)成分と(B)成分からなる電気絶縁性薄膜形成用組成物を基材表面に塗布し、次いで、この(B)成分の溶剤の一部を蒸発させるのであるが、塗布方法としてはスピンドルティング法、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、フローコーティング法が例示される。また、(B)成分の一部を蒸発させる方法としては、特に限定されず、常温あるいは加熱下に放置して風乾させる方法、減圧下におく方法、風を吹き付ける方法が例示される。本発明の製造方法においては、この(B)成分の一部を蒸発させることにより電気絶縁性膜中に空洞多孔性構造もしくは自由空間を作り出すことができる。

【0015】次いで、前記基材を加熱し、前記(A)成分の樹脂が硬化する過程または硬化後に(B)成分の残りをガス化させるのであるが、ここで、加熱温度は(B)成分をガス化させ得る温度であればよく、特に限定されない。ただし、目的により電気絶縁性薄膜に基材の溶融平坦化を求める場合には、前記(A)成分の融点により高い温度条件下で加熱することが必要である。また、この加熱に際して用いられる手段としては特に限定されず、加熱炉、ホットプレート等一般に使用されている加熱装置が使用可能である。

【0016】以上のような本発明の電気絶縁性薄膜形成用組成物は低い比誘電率を有する電気絶縁性薄膜を形成し得るので、かかる特性が要求される用途、例えば、電子デバイス等の基材への低誘電率電気絶縁性薄膜の工業的製造法として有用である。

【0017】

【実施例】以下、実施例および比較例にて本発明をより詳細に説明する。尚、実施例中、シリカへの転化性に関してはフーリエ変換赤外線吸収分光分析により、膜中の残存SiH%を測定して、判断した。尚、この、膜中の

残存SiH%はスピンドルティング後のSiH%を100%とした値である。比誘電率は比抵抗値 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ のシリコンウェハ上に形成した試料を温度25°C、1メガヘルツの条件下で測定した。測定はアルミ電極を形成してサンドイッチ方式でインピーダンスアナライザを用いて行った。

【0018】

【実施例1】特公昭47-31838号公報第3頁実施例1に記載の方法に従って水素シルセスキオキサン樹脂10を合成した。得られた水素シルセスキオキサン樹脂をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を使用して分析したところ、このものは数平均分子量が1,540であり、重量平均分子量が7,705であった。この水素シルセスキオキサン樹脂を特開平6-157760号公報第5頁実施例1に記載の方法に従って、分子量分別した。得られたフラクションの水素シルセスキオキサン樹脂をGPCを使用して分析したところ、このものは数平均分子量5,830、重量平均分子量11,200であった。GPCの測定条件は以下の通りであった。

20 装置；東ソー製、802A

カラム；G3000/G4000/G5000/G6000

キャリア溶媒；トルエン

カラム温度；30°C

分子量標準；ポリスチレン

検知方式；示差屈折率

サンプル；固形分2重量%(トルエン溶媒)

このフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分22重量%の溶液とした。これに、先の溶液に対30し1重量%のドデシルベンゼンおよび、フラクションに

対し100重量ppmの塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウェハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,000rpm/10秒にてスピンドルトし、さらに室温で10分放置し、6,060Åの膜厚を形成した。このウェハを石英炉中で空気気流下で250°C/1時間焼成し、一旦取りだし、室温で10分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルト後よりも低下していた。

次いでこのウェハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アニールした後、取りだし、室温下で10分放置した。絶縁膜中の残存SiH%は74%であり、シリカへ転化したことが分かった。また、クラックその他膜の異常は認められなかつた。膜の比誘電率は2.4であった。スピンドルト後、250°C/1時間焼成後および最終処理後の赤外線吸収スペクトルを図1、2、3にそれぞれ示した。

【0019】

【実施例2】実施例1で得られたフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分22重量%の溶液とした。これに、先の溶液に対し10重量%のドデシルベ

ンゼンおよび、フラクションに対し 100 重量 ppm の塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転 500 rpm / 3 秒、次いで本回転 3,000 rpm / 10 秒にてスピンドルコートし、さらに室温で 10 分放置し、6,500 Å の膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で 250 °C / 1 時間焼成し、一旦取りだし、室温で 10 分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下で 400 °C / 1 時間アニールした後、取りだし、室温で 10 分放置した。膜中の残存 SiH% は 7.9 % であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックその他膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は 2.4 であった。

【0020】

【実施例 3】実施例 1 のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分 35 重量% の溶液とした。これに、先の溶液に対し 10 重量% のドデシルベンゼンおよび、フラクションに対し 100 重量 ppm の塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転 500 rpm / 3 秒、次いで本回転 2,000 rpm / 10 秒にてスピンドルコートし、さらに室温で 10 分放置し、13,700 Å の膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で 250 °C / 1 時間焼成し、一旦取りだし、室温で 10 分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下で 400 °C / 1 時間アニールした後、取りだし、室温で 10 分放置した。絶縁膜中の残存 SiH% は 7.9 % であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックその他膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は 2.4 であった。

【0021】

【実施例 4】実施例 1 のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分 22 重量% の溶液とした。これに、先の溶液に対し 10 重量% のフタル酸ジエチルおよび、フラクションに対し 100 重量 ppm の塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転 500 rpm / 3 秒、次いで本回転 3,000 rpm / 10 秒にてスピンドルコートし、さらに室温で 10 分放置し、6,300 Å の膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で 250 °C / 1 時間焼成し、一旦取りだし、室温で 10 分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下で 400 °C / 1 時間アニールした後、取りだし、室温で 10 分放置した。絶縁膜中の残存 SiH% は 7.8 % であり、シリカへ転化

したことがわかった。また、クラックの発生等膜の異常は認められなかった。絶縁膜の比誘電率は 2.4 であった。

【0022】

【実施例 5】特公昭 47-31838 号公報第 3 頁実施例 1 に記載の方法に従って水素シルセスキオキサン樹脂を合成した。得られた水素シルセスキオキサン樹脂を GPC を使用して分析したところ、このものは数平均分子量が 1,540 であり、重量平均分子量が 7,705 であり、分子量が 1,500 以下の成分は 41 重量% であった。この水素シルセスキオキサン樹脂を特開平 6-157760 号公報第 5 頁実施例 1 に記載の方法に従って、分子量分別した。得られたフラクションの水素シルセスキオキサン樹脂を GPC を使用して分析したところ、このものは数平均分子量が 743 であり、重量平均分子量が 1,613 であり、分子量が 1,500 以下の成分は 72 重量% であった。GPC の測定条件は実施例 1 と同じである。このフラクションをヘキサメチルジシロキサン / オクタメチルトリシロキサン (30/70) 混合溶剤に溶解し、固体分 30 % の溶液とした。これに、先の溶液に対し 10 重量% のドデシルベンゼンおよび、フラクションに対し 100 重量 ppm の塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転 500 rpm / 3 秒、次いで本回転 3,000 rpm / 10 秒にてスピンドルコートし、さらに室温で 10 分放置し、6,320 Å の膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で 200 °C / 1 時間焼成し、一旦取りだし、室温で 10 分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下で 400 °C / 1 時間アニールした後、取りだし、室温で 10 分放置した。絶縁膜中の残存 SiH% は 7.0 % であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックの発生等膜の異常は認められなかった。絶縁膜の比誘電率は 2.2 であった。

【0023】

【実施例 6】東京応化工業株式会社製有機スピンドルガラス (商品名: OCD-Type 7) に、10 重量% のドデシルベンゼンを添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転 500 rpm / 3 秒、次いで本回転 3,000 rpm / 10 秒にてスピンドルコートし、さらに室温で 10 分放置し、6,300 Å の膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で 250 °C / 1 時間焼成し、一旦取りだし、室温で 10 分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下で 400 °C / 1 時間アニールした後、取りだし、室温で 10 分放置した。これらの結果としてクラックの発生等膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は 2.7 であった。

【0024】

【実施例7】特公昭47-31838号公報第3頁実施例1に記載の方法に従って合成した水素シルセスキオキサン樹脂（数平均分子量1,540、重量平均分子量7,705）をメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分26重量%の溶液とした。この溶液に対し10重量%のドデシルベンゼンおよび、樹脂に対し100重量ppmの塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,000rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに室温で10分放置し、6,200Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で250°C/1時間焼成し、一旦取りだし、室温で10分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アニールした後、取りだし、室温で10分放置した。これらの結果として膜中の残存SiH%は7.5%であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックその他膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は2.4であった。

【0025】

【実施例8】実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分22重量%の溶液とした。この溶液に対し10重量%のドデシルベンゼンおよび1重量%のポリオキシエチレンラウリルエーテルを添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,000rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに室温で10分放置し、6,450Åの膜厚を形成した。

【0026】

【実施例9】実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分22重量%の溶液とした。この溶液に対し10重量%のシクロヘキシルベンゼンを添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,000rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに室温で10分放置し、6,300Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間焼成した後、取りだし、室温で10分放置した。膜中の残存SiH%は7.7%であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックその他膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は2.4であった。

【0027】

【実施例10】実施例1で得られたフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分22重量%の溶液とした。この溶液に対し10重量%のペンチルベンゼンおよび、フラクションに対し100重量ppmの塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,0

10

00rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに室温で10分放置し、6,500Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で250°C/1時間焼成した後、取りだし、室温で10分放置した。膜中の残存SiH%は9.1%であり、シリカへ転化したことがわかった。また、クラックその他膜の異常は認められなかった。膜の比誘電率は2.7であった。

【0028】

【実施例11】実施例1で得られたフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分18重量%の溶液とした。この溶液に対し10重量%のドデシルベンゼンおよび、フラクションに対し100重量ppmの塩化白金酸・六水和物を添加した。この溶液を、段差高が0.5μm、段差幅および段差間隔が0.18μmのポリシリコンパターンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転5,000rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させ、最深部で8,235Åの膜厚を形成した（図4）。このウエハをホットプレート上、窒素気流下、150°C/1分、200°C/1分、200°C/1分の順番で加熱したところ、流動化が起り、十分な段差間の埋め込みおよび樹脂表面平坦化が起きた（図5）。次いでこのウエハを石英炉中で空気気流下で250°C/1時間焼成し、一旦取りだし、室温で10分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アニールした後、取りだし、室温で10分放置した。膜にはクラックその他膜の異常は認められなかった。

30 【0029】

【実施例12】PROCEEDINGS TWELFTH INTERNATIONAL VLSI MULTILEVEL INTERCONNECTION CONFERENCE, 1995, 頁116に記載の方法に従ってフッ素化ポリアリルエーテル樹脂を合成した。得られた樹脂をGPCを使用して分析したところ、このものは数平均分子量が2,540であり、重量平均分子量が9,390であった。この樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分26重量%の溶液とした。これに、先の溶液に対し10重量%のドデシルベンゼンを添加した。この溶液をシリコンウエハ上に、前回転500rpm/3秒、次いで本回転3,000rpm/10秒にてスピンドルコートし、さらに室温で10分放置し、6,080Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で空気気流下で250°C/1時間焼成し、一旦取りだし、室温で10分放置した。この状態では膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンドルコート後よりも低下していた。次いでこのウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アニールした後、取りだし、室温で10分放置した。膜のメチルイソブチルケトンへの溶解性はさらに低下していた。膜の比誘電率は2.4であった。

【0030】

【比較例1】実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分22重量%の溶液とした。この溶液をシリコンウェハ上に、前回転500 rpm/3秒、次いで本回転3,000 rpm/10秒にてスピントコートし、さらに室温で10分放置し、6,078 Åの膜厚を形成した。このウェハを石英炉中で、酸素が10 ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アーナークした後、取りだし、室温で10分放置した。膜中の残存SiH%は7.5%であり、シリカへ転化したことがわかった。また、膜にクラックの発生が認められた。膜の比誘電率は2.8であった。

【0031】

【比較例2】実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固体分35%重量の溶液とした。この溶液をシリコンウェハ上に、前回転500 rpm/3秒、次いで本回転2,000 rpm/10秒にてスピントコートし、さらに室温で10分放置し、13,200 Åの膜厚を形成した。このウェハを石英炉中で、酸素が10 ppm含まれる窒素気流下で400°C/1時間アーナークした後、取りだし、室温で10分放置した。膜中の残存SiH%は7.5%であり、シリカへ転化したことがわかった。また、膜にクラックが発生した。またこの薄膜の比誘電率は2.8であった。

【0032】

【発明の効果】本発明の絶縁薄膜形成用組成物は(A)

電気絶縁性・硬化性のは有機樹脂と(B)(a)(A)成分を溶解可能な溶剤と(b)(a)成分と沸点もしくは蒸気圧曲線の異なる溶剤または(a)成分とは(A)成分の親和性の異なる溶剤からなるので、硬化後、電気絶縁特性に優れ、特に誘電率が低い硬化皮膜となり得るという特徴を有する。また、本発明の電気絶縁性薄膜の成形方法はかかる低誘電率の電気絶縁性薄膜を形成させることができるという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたスピントコート後の水素シルセスキオキサン樹脂膜の赤外吸収スペクトルである。

【図2】実施例1で得られた水素シルセスキオキサン樹脂膜を250°C/1時間焼成した後の膜の赤外吸収スペクトルである。

【図3】実施例1で得られたシリカ薄膜の赤外吸収スペクトルである。

【図4】実施例1における電気絶縁性薄膜の形成状態を示した断面図である。

【図5】実施例1における電気絶縁性薄膜の形成状態を示した断面図である。

【符号の説明】

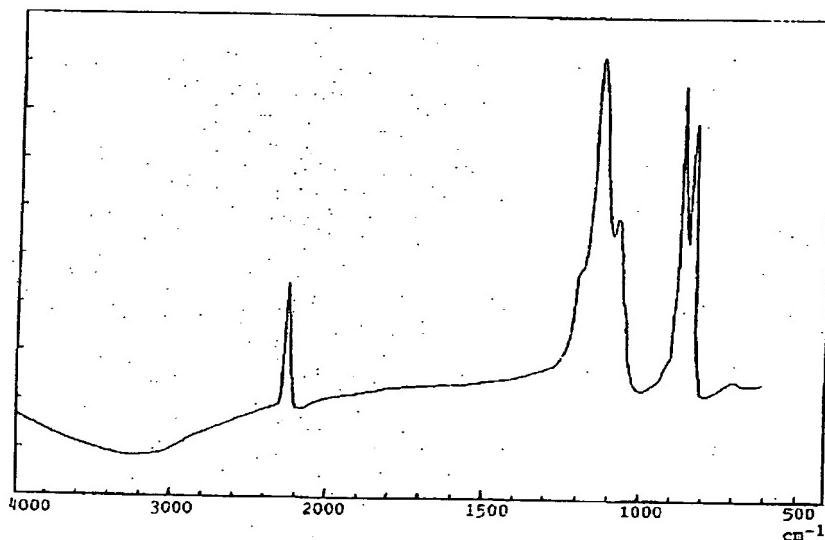
1 水素シルセスキオキサン樹脂膜

2 空隙

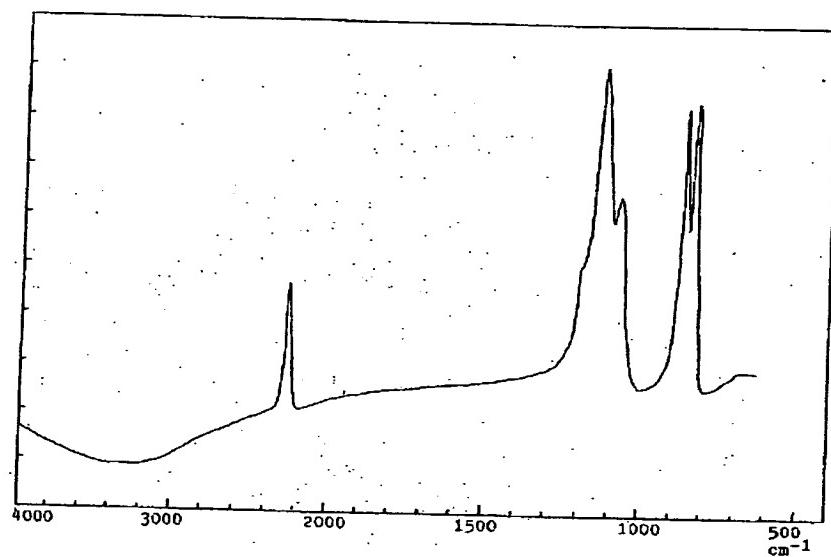
3 シリコーンウェハ

4 水素シルセスキオキサン樹脂膜

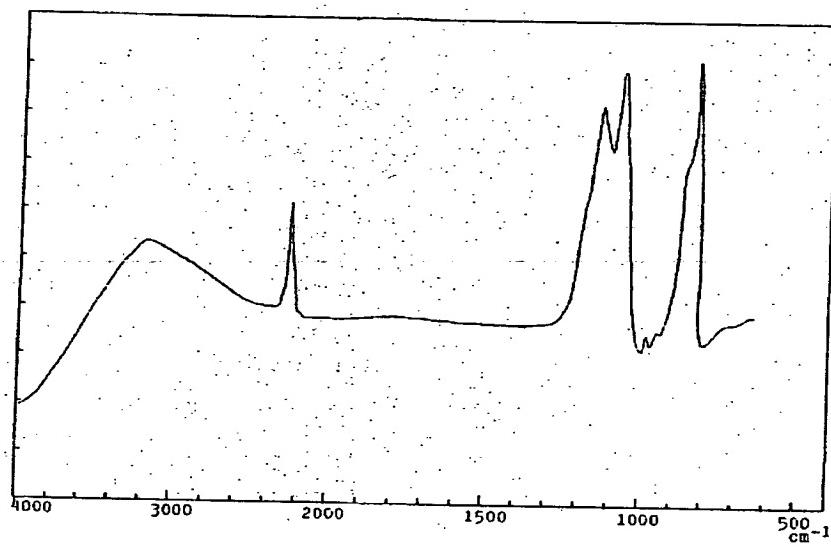
【図1】



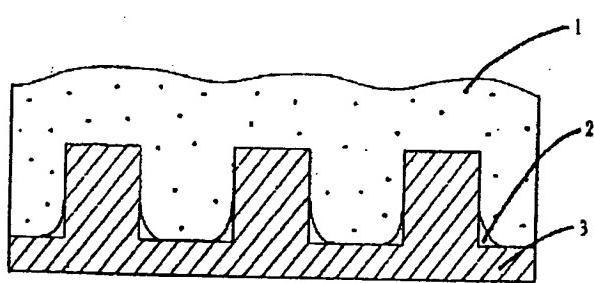
【図 2】



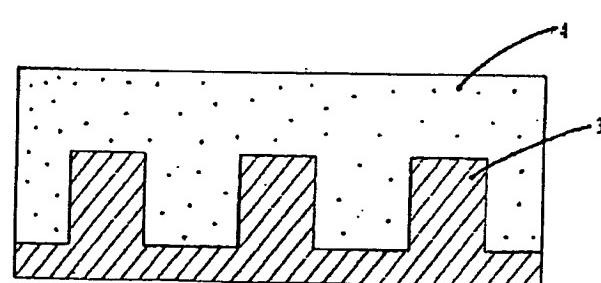
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 佐々木 基

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

(72) 発明者 小林 昭彦

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

(72) 発明者 峰 勝利

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内